

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07201676 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 08 . 95**

(51) Int. Cl

H01G 9/058

(21) Application number: **05355072**

(71) Applicant: **NISSIN ELECTRIC CO LTD**

(22) Date of filing: **28 . 12 . 93**

(72) Inventor:
**NAOI KATSUHIKO
ASADA MANABU
HAYASHI YOSHIKI
IINUMA TAKEHIKO**

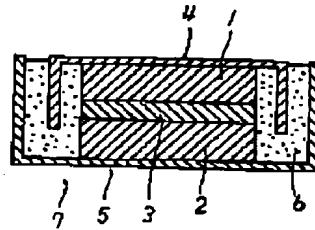
(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To realize rapid charge/discharge and large capacity of an electric double layer capacitor by constructing at least one of polarizable electrodes by a conductive polymer film which is acquired by an electrolytic polarization method by suspending powder-like or fiber-like carbon in polymerization liquid and by taking in carbon during polymerization.

CONSTITUTION: In an electric dipole layer capacitor, a separator 3 and polarizable electrodes 1, 2 impregnated with electrolytic solution are contained in a can 5. As for at least one of both polarizable electrodes 1, 2, a conductive polymer film is used, which is generated on a polymerization electrode through electrolytic polymerization by melting monomer and dopant in water or organic solvent being stable without oxidation even in an electric potential whereat electrolytic oxidation reaction of monomer is caused, suspending powder-like or fiber-like carbon in the solution and electrolytically polymerizing it. In this case, as for the other one, a layer of active carbon can be used.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-201676

(43)公開日 平成7年(1995)8月4日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 G 9/058

識別記号 庁内整理番号
9375-5E

F I
H 0 1 G 9/ 00

技術表示箇所
3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-355072
(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000003942
日新電機株式会社
京都府京都市右京区梅津高畠町47番地
(72)発明者 直井 勝彦
東京都小金井市貫井南町2-10-2
(72)発明者 浅田 学
京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機
株式会社内
(72)発明者 林 義記
京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機
株式会社内
(74)代理人 弁理士 中沢 譲之助

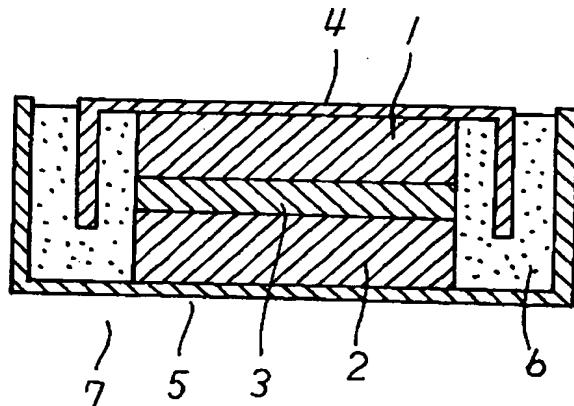
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【目的】 電気二重層キャパシタの大容量化及び内部抵抗の低減化を図ることを目的とする。

【構成】 対とされた分極性電極に電解液を含浸し、セパレータを介して電気二重層キャパシタを構成する。この分極性電極のうちの少なくとも一方を、粉末状または繊維状のカーボンを重合液中に懸濁させて、重合時にそのカーボンを取り込み電解重合法により得られた導電性高分子膜そのものによって作成したものを使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 対とされた分極性電極に電解液を含浸し、セパレータを介して構成される電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極のうちの少なくとも一方を、粉末状または繊維状のカーボンを重合液中に懸濁させて重合時に前記カーボンを取り込み電解重合法により得られた導電性高分子膜そのものによって構成してなる電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】 周知のように電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、各分極性電極の集電電極と、両分極性電極間に介在する多孔性のセパレータとによって主として構成されている。各分極性電極には電解液が含浸されている。

【0003】 従来では分極性電極として、活性炭または繊維状活性炭によって構成するのを普通としているが、これによると放電容量が小さく、そのため実際の使用において長時間にわたる放電を維持することができない欠点がある。また内部抵抗が大きいため、大電流が取り出せない欠点がある。

【0004】これを解決するために、本発明者らは電解重合法により製作した導電性高分子膜を電気二重層キャパシタの分極性電極とする構成をさきに提案した（特願平4-300237号）。これによると従来の分極性電極を使用した場合よりも容量も大きく、かつ内部抵抗も小さくなる利点があるが、必ずしも満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、電解重合法により得られる導電性高分子膜を分極性電極として使用する電気二重層キャパシタにおいて、更に高速充放電および大容量化を図ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、対とされた分極性電極に電解液を含浸し、セパレータを介して構成される電気二重層キャパシタにおいて、この分極性電極のうちの少なくとも一方を、粉末状または繊維状のカーボンを重合液中に懸濁させて重合時にそのカーボンを取り込み電解重合法により得られた導電性高分子膜そのものによって構成したことを特徴とする。

【0007】

【作用】 粉末状または繊維状のカーボンを重合液中に懸濁させることにより、重合時にカーボンを取り込んだ導電性高分子膜によれば、導電性が向上し、高速充放電が可能となり、また容量が増大する。ここに使用する導電性高分子は次のようにして作成する。すなわちモノマー

を溶解させ、かつモノマーの電解酸化反応が起きる電位においても酸化されず安定な有機溶媒もしくは水に、モノマーとドーパントを溶解させ、この溶液中にカーボンを懸濁させてこれを電解重合する。この電解重合により導電性高分子膜が、重合電極（陽極）上に生成される。

【0008】 なおこの電解重合に使用する重合電極としては、使用電位において安定であれば任意の導体が使用できる。たとえば金、銀、銅、白金、ステンレス、チタン、ニッケル、鉛、錫、アルミニウム、タンクステンな

どの金属、もしくはこれらの合金、あるいはグラファイト（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、フェノール系など）が使用できる。また任意の物体にメッキなどにより導電性を付与したものであってもよい。

【0009】 ここで用いるモノマーとして、ビロール、アニリン、チオフェン、フラン、セレノフェン、イソチアナフテン、フェニレンスルフィド、フェニレンオキシド、アズレン、もしくはこれらの誘導体、あるいはこれらを複数組み合わせた（共重合体）ものも使用できる。

【0010】 またドーパントとしては、一般に使用されているスルホン酸塩イオン、過塩素酸イオン、6フッ化リン酸イオン、4フッ化リン酸イオン、4フッ化ホウ酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、6フッ化アンチモン酸イオン、4塩化アルミン酸イオン、ハログンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等が利用できる。またこの他多価アニオン、臨界ミセル濃度以上の界面活性剤も利用可能である。

【0011】 懸濁させるカーボンとしては、粉末状または繊維状のものでもよいが、重合液液中に沈降するようなものは好ましくない。ただし沈降するようなものであるときは、溶液を攪拌などにより沈降を防止するようにすればよい。

【0012】 前記のように電解重合時に、重合電極の表面に生成した導電性高分子膜をそのまま分極性電極とするか、あるいはその重合電極から剥離した導電性高分子膜を分極性電極として使用する。電気二重層キャパシタの対をなす両分極性電極として、ともに導電性高分子膜を用いてもよいし、また一方のみを利用してもよい。その場合他方の分極性電極は、表面積の大きな導電性物質（例えば粉末状又は繊維状の活性炭）を使用するとよい。

【0013】 分極性電極およびセパレータに含浸させる電解液としては、水もしくは有機溶媒（カーボネート類、アルコール類、ニトリル類、アミド類、エーテル類などの単独または混合物）に電解質を溶解したものが利用できる。

【0014】 電解質としては、プロトン、アルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオン、4級ホスホニウムイオンなどの単独あるいは複数のカチオンと、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、ハログンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンの单

独あるいは複数のアニオンを組み合せたものがよい。

【0015】セパレータは両分極性電極の電気的な短絡を防ぎ、電気化学的に安定でイオン透過性が大きく、ある程度の機械強度を備えた、絶縁性の多孔体であればよい。具体的には、不織布あるいは多孔性のポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが利用できる。

【0016】

【実施例】図1に本発明の実施例による電気二重層キャパシタの構成を示す。1, 2は正極および負極として対をなす分極性電極、3は両分極性電極1, 2間に介在するセパレータ、4はキャップ、5は缶、6はパッキンである。缶5内に電解液が含浸されてある分極性電極1, 2およびセパレータ3が収納されている。缶5とキャップ4はパッキン6により絶縁されている。パッキン6は電解液の洩れ防止を兼ねている。

【0017】両分極性電極1, 2のうちの少なくとも一方は本発明による導電性高分子膜により構成されている。一方が導電性高分子膜である場合、他方は活性炭の層を利用するとよい。

【0018】図2は図1に示す構成の電気二重層キャパシタ7を単位ユニットとし、その複数を結合して構成した電気二重層キャパシタ8を示す。図中9は各分極性電極のリード電極、10は外装ケース、11は絶縁ケースである。このように単位ユニットの複数を積層して構成すると、耐電圧が上昇するようになって都合がよい。

【0019】次に本発明の具体的な実験例について説明する。第1の実験例は導電性高分子膜の拡散係数に関するものである。この種キャパシタの高速充放電の可能性は、拡散係数を測定することにより評価できる。

【0020】第1の実験例 0.1 (モル/リットル) のピロールを含む0.1 (モル/リットル) の1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム水溶液に、この溶液1ミリリットル当たり0.03 gのカーボン粉末を加えた溶液から、定電位電解重合法 (800 mV vs S SCE) により金電極上にポリピロール膜を作成した(重合電荷量2クーロン/平方センチメートル)。この膜を塩化ナトリウム水溶液に移し、交流インピーダンス法により拡散係数を求めた。その結果、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) の拡散係数が得られた。

【0021】比較のために第1の比較例として、カーボン

*ン粉末を加えない以外は第1の実験例と全く同じように導電性高分子膜を作成し、同様の方法で拡散係数を求めた。その結果、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) の拡散係数が得られた。これから第1の実験例による場合の方が、第1の比較例のものよりも大きな拡散係数が得られることが判明する。

【0022】次に第2の実験例について説明する。この実験例はキャパシタとしての評価のためのものである。

【0023】第2の実験例 第1の実験例にしたがって作成したポリピロール膜を、直径13 mmの円形に打ち抜き、これを正極とし、また負極には1000平方メートル/グラムの繊維状活性炭(直径13 mm)を、セパレータとしてポリプロピレン多孔膜をそれぞれ使用した。そして電解液として、0.1 (モル/リットル) の塩化ナトリウム水溶液を用いて、図1に示すような電気二重層キャパシタを構成した。これを1.0ボルトで充電し、その後0.1ミリアンペアで0.4ボルトまで定電流放電させた。得られたキャパシタの容量は8 F、内部抵抗は0.6オームであった。

【0024】比較のために第2の比較例として、カーボン粉末を加えない以外は第2の実験例と全く同じように電気二重層キャパシタを構成し、第2の実験例と同様の方法で実験した。得られたキャパシタの容量は7 F、内部抵抗は1.3オームであった。これからしても第2の実験例による場合の方が、第2の比較例のものよりも、容量が大きく、内部抵抗が小さいキャパシタが得られることが判明する。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、カーボンを懸濁させた溶液から、電解重合法により作成した導電性高分子膜を分極性電極とするようにしたので、既提案の電気二重層キャパシタよりも大容量、高速充放電することができる効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

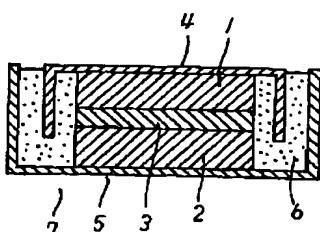
【図1】本発明の実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の他の実施例を示す断面図である。

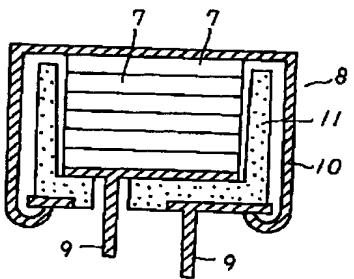
【符号の説明】

- 1 分極性電極
- 2 分極性電極
- 3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 飯沼 武彦

京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機

株式会社内